

УДК 541.64:546.621

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗОЛЯ ПОЛИГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ С НАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ ПОЛИ-4-ВИНИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ¹

© 2011 г. И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, Е. В. Рыбакова

Волгоградский государственный технический университет

400066 Волгоград, пр. Ленина, 28

Поступила в редакцию 25.02.2010 г.

Принята в печать 20.12.2010 г.

Изучено взаимодействие золь полигидроксохлорида алюминия с натриевой солью поли-4-винилбензолсульфокислоты. Показано, что в разбавленных водных растворах с pH 4.6 золь полигидроксохлорида алюминия образует с натриевой солью поли-4-винилбензолсульфокислоты нерастворимые полимер-коллоидные комплексы постоянного состава. Методами потенциметрического титрования установлено, что взаимодействие между частицами золь полигидроксохлорида алюминия и линейными макромолекулами полиэлектролита происходит за счет солевых связей, образующихся между противоположно заряженными группами на поверхности частиц и звеньями линейного полиэлектролита. Определен состав полимер-коллоидного комплекса и рассчитана степень превращения в реакции золь полигидроксохлорида алюминия–натриевая соль поли-4-винилбензолсульфокислоты. Изучено влияние различных электролитов на устойчивость полимер-коллоидного комплекса.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие линейных макромолекул с заряженными частицами в последние годы привлекает внимание ученых в качестве возможного подхода к получению гибридных материалов на основе процессов самосборки [1–6] и приобретает все большую практическую направленность [7–13]. Интерес в этом направлении обусловлен еще и тем, что получаемые при этом так называемые полимер-коллоидные комплексы (ПКК) формируются самопроизвольно при смешении компонентов за счет нековалентных взаимодействий, из которых электростатические являются наиболее дальнедействующими [14]. Это определяет легкость образования полиэлектролитных комплексов и развитость исследований в данном направлении [3–10, 15, 16].

Особенность ПКК состоит в том, что они появляются в дисперсных системах в условиях межфазных взаимодействий. Изучение взаимодействия золь полигидроксохлорида алюминия (ПГХА) с натриевой солью поли-4-винилбензолсульфокислоты (ПВБСК-Na) является продолжением исследований закономерностей комплексообразования противоположно заряжен-

ных наноразмерных частиц и линейных полиэлектролитов, начало которым положено в работах [17–19]. Исследования в этой области важны как с точки зрения понимания процессов, происходящих при адсорбции фрагментов макромолекул на наноразмерных коллоидных частицах твердой фазы, так и получения новых гибридных материалов и реагентов со специфическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПГХА получали из алюминиевого сплава по методу [20] в виде водного раствора. Содержание алюминия 12.6 мас. %, атомное отношение Cl : Al = 0.46. ПГХА из водного раствора осаждали в ацетон, отфильтровывали и сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы. По данным ДТА и ТГА он соответствовал формуле $n[Al_2(OH)_5Cl \cdot 3H_2O]$.

По данным малоуглового рентгеновского рассеяния, водная дисперсия ПГХА представляет собой смесь двух типов коллоидных частиц, сильно различающихся размером (4.6 и 60 нм). Объемное содержание частиц с размером 60 нм не превышает 1% от объема всех рассеивающих частиц. Частицы с размером 4.6 нм представляют собой плотные субъединицы нитеподобной пространственной структуры с фрактальной размерностью $d_f \approx 1.0$ [21].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00709-а) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-1674.2008.3).

E-mail: rector@vstu.ru (Новаков Иван Александрович).

Водный раствор ПВБСК-Na получали радикальной полимеризацией натриевой соли 4-винилбензолсульфокислоты. Использовали натриевую соль 4-винилбензолсульфокислоты фирмы "Alfa Aesar" (США) с содержанием основного вещества 90%. Инициатором служил дважды перекристаллизованный персульфат калия. Характеристическую вязкость $[\eta]$ полученной ПВБСК-Na измеряли в 0.5 моль/л растворе NaCl при 25°C согласно методике [22]. Молекулярная масса ПВБСК-Na, рассчитанная по уравнению [22]

$$M = 0.174 \times 10^4 [\eta],$$

составила 8×10^5 .

Концентрацию ПВБСК-Na в растворах находили, измеряя оптическую плотность растворов при $\lambda = 225$ нм на спектрофотометре СФ-2000 в кюветках с толщиной поглощающего слоя 1.0 см. Определение количества заряженных поверхностных групп в частицах ПГХА и изучение реакции комплексообразования между ПВБСК-Na и ПГХА проводили методом потенциометрического титрования с помощью рН-метра рН 300

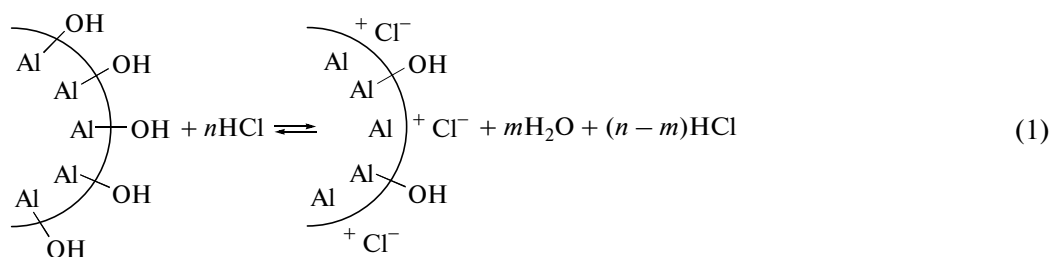
("HANNA Instruments", США) со стеклянным электродом HI 1131 и перемешивающим устройством с магнитным элементом.

Для изучения влияния концентрации низкомолекулярных электролитов на устойчивость образующегося ПКК использовали NaCl и NaOH квалификации ч.д.а.

Для приготовления всех водных растворов применяли бидистиллированную воду. Все исследования проводили при температуре 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

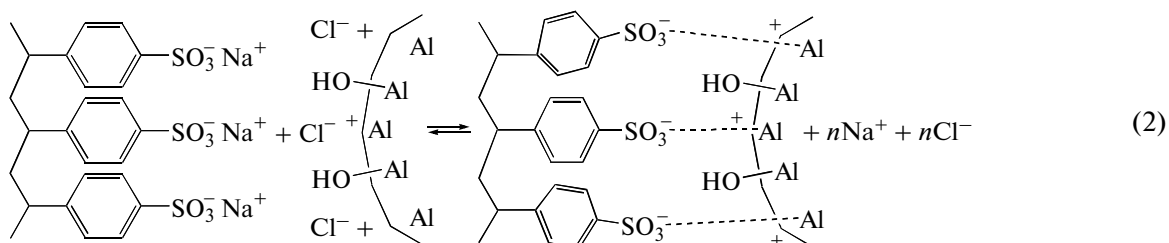
В данной работе изучено взаимодействие положительно заряженных частиц ПГХА с ПВБСК-Na в разбавленных водных растворах при рН 4.6. В кислой среде ионы водорода вступают во взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами частиц ПГХА с образованием воды. В результате чего поверхностные атомы алюминия приобретают положительный заряд



Концентрацию положительно заряженных поверхностных атомов алюминия определяли потенциометрическим методом, титруя водный раствор ПГХА (объем 50 мл и концентрация 0.005 моль/л по Al) раствором NaOH (концентрация 0.05 моль/л) (рис. 1). Исследование показало, что положительно заряженные поверхностные

атомы алюминия составляют половину от всего количества атомов алюминия в растворе.

Реакцию взаимодействия частиц ПГХА с полианионом, приводящую к образованию солевых связей между положительно заряженными атомами алюминия и отрицательными сульфонатными группами в ПВБСК-Na, можно представить схемой



Для изучения реакций ПВБСК-Na-ПГХА были приготовлены смеси водных растворов ПВБСК-Na и ПГХА с составами смесей $Z = 2.0, 1.5$ и 0.7 . Под составом смеси будем понимать отношение общего числа положительно заряженных атомов алюминия в исходном растворе ПГХА

$[\text{Al}^+]$, расположенных на поверхности частиц золя ПГХА, к числу ионогенных групп полимера $[\text{SO}_3^-]$, введенного в раствор ($Z = [\text{Al}^+] : [\text{SO}_3^-]$). Смеси ПГХА и ПВБСК-Na готовили таким образом, чтобы концентрация ПГХА по поверхност-

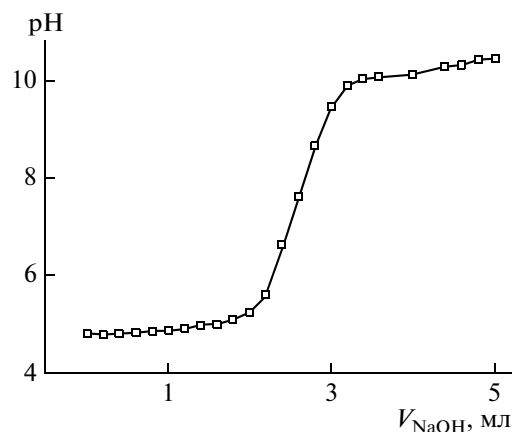


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования водного раствора ПГХА с концентрацией 0.005 моль/л по Al водным раствором NaOH с концентрацией 0.05 моль/л.

ным атомам $[Al^+]$ во всех растворах смесей была одинаковой (0.005 моль/л), а концентрация ПВБСК-Na изменялась так, чтобы в итоге получились растворы с указанными составами Z . Отметим, что уменьшение pH приводит к изменению размеров частиц золя и степени изрезанности их поверхности [21]. По-видимому, изменение pH в щелочную сторону помимо уменьшения заряда поверхности частиц может сопровождаться изменением размеров и форм самих частиц ПГХА. В работе [18] было показано, что размер частиц влияет на состав и растворимость комплексов кватернизованного поли-4-винилпиридина с золями поликремниевой кислоты. Именно поэтому перед смешением водных растворов ПВБСК-Na и ПГХА pH растворов ПВБСК-Na доводили до pH исходного ПГХА (4.6).

Далее приготовленные смеси были оттитрованы водным раствором NaOH с концентрацией 0.1 моль/л. На рис. 2 представлены кривые потенциметрического титрования смесей ПВБСК-Na и ПГХА с разными Z , а также водных растворов ПГХА и ПВБСК-Na. Объем титруемых растворов чистых компонентов и их смеси 50 мл. На рис. 2 видно, что кривые титрования смесей ПВБСК-Na–ПГХА смещены влево относительно кривой титрования ПГХА. Причем чем меньше Z , тем больше смещение. Различие кривых потенциметрического титрования однозначно свидетельствует о том, что взаимодействие ПВБСК-Na–ПГХА имеет электростатическую природу и действительно может быть представлено схемой (2). Также можно сделать вывод, что атомы алюминия на поверхности частицы, образовавшие солевые связи с макромолекулами ПВБСК-Na, исключаются

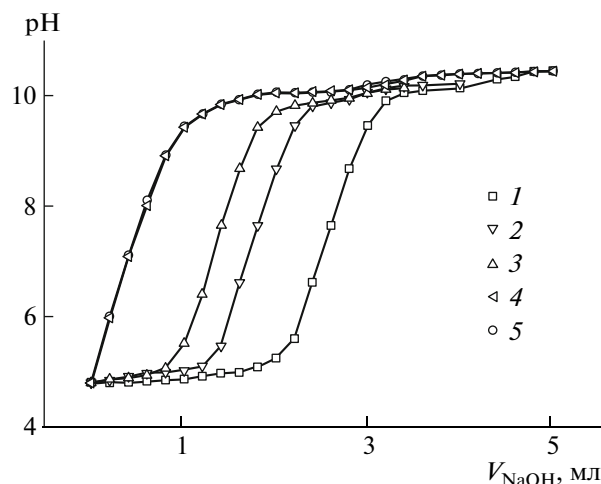


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования водных растворов ПГХА, ПВБСК-Na и их смесей раствором NaOH с концентрацией 0.1 моль/л; 1 – ПГХА; 2, 3 и 4 – растворы смесей ПВБСК-Na и ПГХА с $Z = 2.0, 1.5$ и 0.67 соответственно; 5 – ПВБСК-Na.

ются из процесса последующего титрования водным раствором NaOH.

При смешении водных растворов ПГХА и ПВБСК-Na появляются осадки, что свидетельствует об образовании стехиометрического ПКК. Для определения состава ПКК $\varphi_{\text{хар}}$ были приготовлены смеси водных растворов ПВБСК-Na (pH 4.6) и ПГХА (pH 4.6) с $Z = 0.15, 0.3, 0.45, 0.6$. Под составом ПКК $\varphi_{\text{хар}}$ понимается отношение числа положительно заряженных групп Al^+ , расположенных на поверхности частицы, к числу звеньев ПВБСК-Na в частице ПКК: $\varphi = [Al^+]_{\text{ПКК}} : [SO_3^-]_{\text{ПКК}}$. Осадки отделяли на препаративной ультрацентрифуге. Далее методом, описанным в Экспериментальной части, определяли концен-

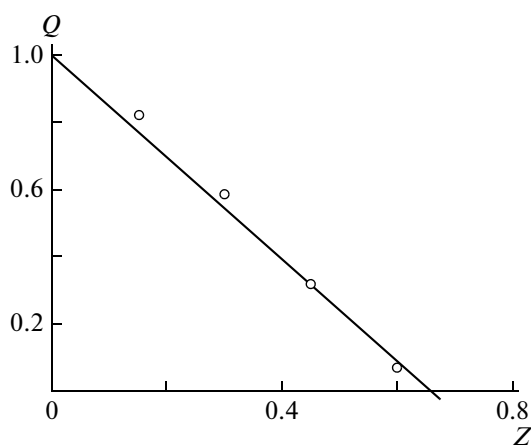


Рис. 3. Зависимость доли свободной (не связанной в комплекс) ПВБСК-Na Q от состава смеси Z .

трацию непрореагировавшей ПВБСК-Na в супернатанте. По полученным данным строили график зависимости доли ПВБСК-Na, остающейся в супернатанте, от состава реакционной смеси Z (рис. 3).

Точка пересечения прямой на рис. 3 с осью абсцисс соответствуют такому составу смеси Z , при котором ПВБСК-Na и ПГХА количественно связываются друг с другом в стехиометричный ПКК с $\varphi_{\text{хар}} = 0.67$, и в растворе не остается свободной полимерной кислоты. Зависимость доли несвязанного полианиона от состава смеси линейна, что свидетельствует о накоплении в осадке поликомплекса ПВБСК-Na–ПГХА постоянного состава. Комплексометрическим методом анализа [23] установлено, что ПГХА также отсутствует в надосадочной жидкости.

ПГХА, добавленный в реакционную смесь в количестве, превышающем $\varphi_{\text{хар}}$, не взаимодействует с выпавшим в осадок ПКК. На рис. 4 приведена зависимость концентрации золя ПГХА, остающегося в надосадочной жидкости после отделения ПКК, $c_{\text{ост}}$ от концентрации золя, введенного в реакционную смесь, c_0 . Данная зависимость линейна, и ее угловой коэффициент равен единице. Прямая не проходит через начало координат. Точка пересечения прямой с осью абсцисс соответствует количеству ПГХА, вступившего во взаимодействие с ПВБСК-Na с образованием поликомплекса. Состав такого поликомплекса совпадает с $\varphi_{\text{хар}}$. Концентрацию ПГХА в супернатанте определяли комплексометрическим методом [23].

Используя данные потенциометрического титрования и результаты измерения составов ПКК, можно рассчитать степень превращения в реакции ПВБСК-Na–ПГХА. По аналогии с реакциями между линейными синтетическими полиэлектролитами [24] степень превращения можно выразить в виде отношения числа P ионогенных групп линейного полиэлектролита и частиц ПГХА, образовавших солевые связи друг с другом, к общему числу ионогенных групп каждого из компонентов, включенных в частицы ПКК:

$$\theta_{\text{ПВБСК-Na}} = \frac{P}{[\text{SO}_3^-]_{\text{ПКК}}} \quad \theta_{\text{ПГХА}} = \frac{P}{[\text{Al}^+]_{\text{ПКК}}},$$

где $[\text{SO}_3^-]_{\text{ПКК}}$ – число ионогенных групп полианиона, включенного в ПКК; $[\text{Al}^+]_{\text{ПКК}}$ – число положительно заряженных групп ПГХА, включенного в ПКК.

Соотношение положительно заряженных групп ПГХА и звеньев полианиона в частицах ПКК полагали равным характеристическому. Число солевых связей между макромолекулами ПВБСК-Na и частицами ПГХА определяли из кривой потенциометрического титрования водного раствора ПКК характеристического состава.

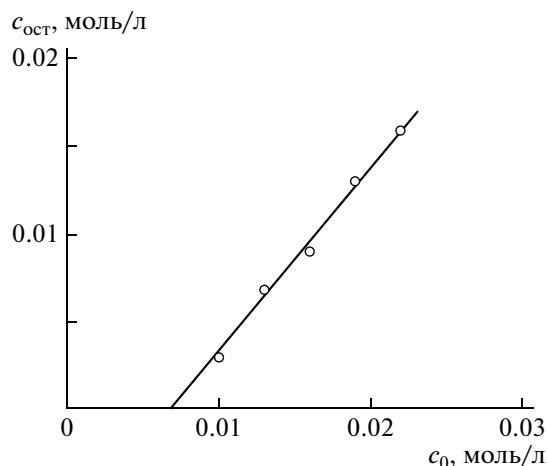


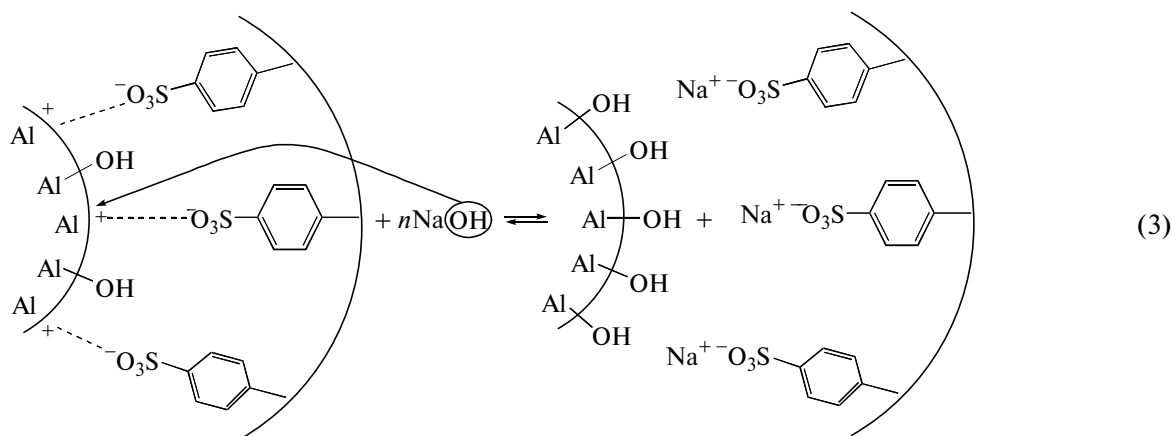
Рис. 4. Зависимость концентрации ПГХА, остающегося в надосадочной жидкости после отделения ПКК, $c_{\text{ост}}$ от концентрации ПГХА, введенного в реакционную смесь, c_0 .

Исследование показало, что кривая потенциометрического титрования ПКК характеристического состава совпадает с кривой потенциометрического титрования воды с таким же рН. Это позволяет утверждать, что все ионизованные группы, расположенные на поверхности частиц ПГХА, образовали солевые связи с отрицательно заряженными группами ПВБСК-Na. В результате расчета было установлено, что степень превращения в реакции в расчете на ПГХА $\theta_{\text{ПГХА}} = 1$, а в расчете на ПВБСК-Na $\theta_{\text{ПВБСК-Na}} = 0.67$.

Исследования, проведенные в работе [25], показали, что концентрация низкомолекулярной соли оказывает сильное влияние как на устойчивость, так и на стехиометрию полиэлектролитных комплексов, образованных линейными противоположно заряженными макромолекулами. Чтобы установить влияние концентрации низкомолекулярного электролита NaCl на устойчивость ПКК ПВБСК-Na с частицами ПГХА, были приготовлены смеси ПВБСК-Na с ПГХА с $Z = \varphi_{\text{хар}}$ и разной концентрацией NaCl, вплоть до $c_{\text{NaCl}} = 6$ моль/л. Растворения осадка, представляющего собой ПКК, не произошло даже при максимальной ионной силе. Далее осадки ПКК были отделены на препаративной ультрацентрифуге, а в полученных супернатантах было определено содержание ПВБСК-Na и ПГХА; они полностью отсутствовали в супернатанте. Таким образом, добавление NaCl к ПКК ПВБСК-Na–ПГХА не приводит к его разрушению и не вызывает изменения его состава.

NaCl является индифферентным электролитом по отношению к частицам ПГХА. В отличие от него NaOH представляет собой неиндифферентный электролит для частиц ПГХА. Ионы

OH^- , адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, образуют ковалентные связи с положительно заряженными атомами алюминия. Следовательно, ионы OH^- будут являться более сильными конкурентами за место у положительно заряженных атомов алюминия на поверхности частиц ПГХА, чем ионы Cl^- . На рис. 5 представ-



Нами было проведено исследование устойчивости ПКК в сильно кислых средах. Так, при $\text{pH} \rightarrow 0$ происходит растворение осадка и выделение ПВБСК-На, что, как известно из литературы по формам Al^{3+} при различных pH , связано с частичным или полным растворением частиц ПГХА, сопровождающимся разрушением ПКК.

Установлено, что при смешении кислых водных растворов ПВБСК-На и ПГХА образуется нерастворимый ПКК с постоянным составом, не зависящим от соотношения реагентов. Показано, что комплекс образуется за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных атомов алюминия, расположенных на поверхно-

сти частиц ПГХА, и отрицательно заряженных сульфатных групп линейного полиэлектролита. Рассчитана степень превращения в межмолекулярной реакции ПВБСК-На–ПГХА. Увеличение ионной силы раствора путем введения индифферентного по отношению к частицам ПГХА электролита (NaCl) не вызывает разрушения ПКК. Введение неиндифферентного по отношению к частицам ПГХА электролита (NaOH или HCl) приводит к разрушению ПКК. Это лишний раз подтверждает электростатический характер взаимодействия ПВБСК-На и частиц ПГХА.

Видно, что переход ПВБСК-На из осадка в раствор наблюдается в интервале $10 < \text{pH} < 12$, где также происходит и растворение осадка. Разрушение ПКК можно представить с позиций классического химического равновесия в виде схемы

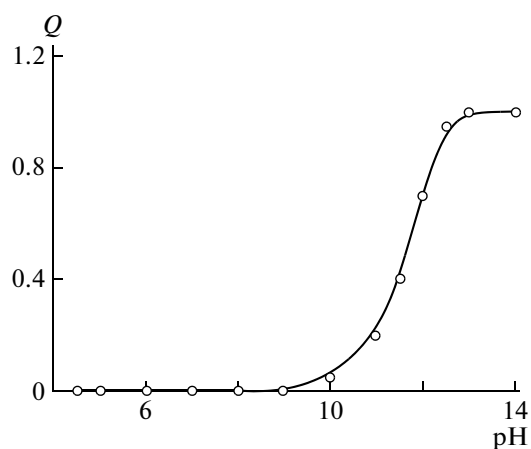


Рис. 5. Зависимость доли свободной ПВБСК-На Q в супернантанте от среды pH .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
2. Mori H., Muller A.N., Klee J.E. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 2712.
3. Pergushov D.V., Remizova E.V., Feldthuzen Y., Zezin A.B., Miller A.M., Kabanov V.A. // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 8043.
4. Dubas S., Farhat T.R., Schlenott J.B. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 5368.
5. Sui Zh., Schlenott J.B. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 8145.
6. Chelushkin P.J., Lysenko E.A., Bronich T.K., Kabanov V.A., Kabanov A.V. // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 8419.
7. Hirai H., Yakura N. // Polym. Adv. Technol. 2001. № 12. P. 724.
8. Yu Y.Y., Chen W.Ch. // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 82. P. 388.

9. Decher G., Schlenoff I.B. Multilayer Thin Films. Weinheim: Wiley, 2003.
10. Serege U., Marianne S., Fubrice C., Serge S. // *Chimia*. 2007. V. 61. № 7–8. P. 506.
11. Новаков И.А., Радченко С.С., Радченко Ф.С. // *Журн. прикл. химии*. 2004. Т. 77. № 10. С. 1699.
12. Новаков И.А., Радченко С.С., Пастухов А.С., Радченко Ф.С. // *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. № 3. С. 472.
13. Новаков И.А., Радченко С.С., Радченко Ф.С., Озерин А.С., Караулов А.В. // *Журн. прикл. химии*. 2008. Т. 81. № 8. С. 1389.
14. Чураев Н.В. // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 1. С. 26.
15. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Успехи химии*. 1982. Т. 55. № 9. С. 1447.
16. Petzold G., Nebel A., Buchhammer H.-M., Lunkwitz K. // *Colloid. Polym. Sci.* 1998. № 276. P. 125.
17. Ермаков Л.Н., Фролов Ю.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1981. Т. 23. № 10. С. 2328.
18. Касаикин В.А., Павлова Н.В., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1986. Т. 48. № 3. С. 452.
19. Калюжная Р.И., Хульчаев Х.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 23. С. 257.
20. Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С., Каргин Ю.Н., Мохов В.Ф., Жохова О.К., Пархоменко А.И., Отченашев П.И. Пат. 2083495 Россия // Б.И. 1997. № 19.
21. Озерин А.С., Радченко Ф.С., Тимофеева Г.И., Новаков И.А. // *Рос. нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 145.
22. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3.
23. Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 1996.
24. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
25. Рогачева В.Б., Рыжиков С.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1984. Т. 26. № 8. С. 1674.
26. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 206.